

First Hit

Generate Collection

L12: Entry 5 of 5

File: JPAB

Feb 22, 1982

PUB-NO: JP357032576A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57032576 A

TITLE: PRODUCTION OF INSOLUBLE ELECTRODE

PUBN-DATE: February 22, 1982

**Search Forms**

INVENTOR INFORMATION:

**Search Results**

NAME

COUNTRY

HIROSE, TAKASHI

**User Searches****Preferences**

ASSIGNEE INFORMATION:

**Logout**

NAME

COUNTRY

MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD

APPL-NO: JP55105103

APPL-DATE: August 1, 1980

US-CL-CURRENT: 429/209

INT-CL (IPC): H01M 4/96

## ABSTRACT:

PURPOSE: To form stably an insoluble electrode which is excellent in workability, strength, high conductivity or the like, by applying onto a substrate a paste, then drying, sintering, and cooling slowly the substrate; the former paste being prepared by mixing liquid ceramics and carbon powder, and then by kneading well.

CONSTITUTION: The liquid ceramics whose principal ingredient is alumina or silica, is added with carbon powder to make a mixture, which is mixed and kneaded well to produce a ceramic paste paint. The metal substrate is covered with this paste at an ordinary temperature, and then dried. Next, it is heated and calcined in an electric furnace, then removed from the furnace and cooled slowly. As for the painted layer prepared by this process, a crack does not occur, this painted layer is excellent in workability, so that electrode which satisfies the insolubility, impermeability, mechanical strength and high conductivity is obtainable at a low price.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&amp;Japio

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-32576

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H-01 M 4/96

識別記号

庁内整理番号  
7268-5H

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 不溶性電極の製造方法

⑯ 特 願 昭55-105103

⑰ 出 願 昭55(1980)8月1日

⑱ 発 明 者 広瀬尚

東京都品川区大崎二丁目1番17

号株式会社明電舎内

⑲ 出 願 人 株式会社明電舎

東京都品川区大崎2丁目1番17  
号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤正年 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

不溶性電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) カーボン粉末と主成分がアルミナ或いはシリカからなる液状セラミックスとを混練してカーボンセラミックスペーストをつくり、これを乾燥、焼成、徐冷することを特徴とする不溶性電極の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項の方法において、前記カーボンセラミックスペーストを金属基板表面上に塗布した後、これを乾燥、焼成、徐冷することを特徴とする不溶性電極の製造方法。

3) 特許請求の範囲第1項の方法において、グラフアイトカーボン粉末と前記主成分がアルミナ或いはシリカからなる液状セラミックスとを混練してつくったカーボンセラミックスペーストを金属基板表面上に塗布し、乾燥、焼成、徐冷後、その上にカーボンブラック粉末と前記主成分がアルミナ或いはシリカからなる液状セラミ

ックスとを混練してつくったカーボンセラミックスペーストを塗布し、乾燥、焼成、徐冷することを特徴とする不溶性電極の製造方法。

4) 特許請求の範囲第1項の方法において、前記カーボンセラミックスペーストを半硬化するまで乾燥後、プラスチック成型枠中で加温加圧して成型し、これを焼成、徐冷することを特徴とする不溶性電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は亜鉛-酸素、塩素電池等に用いる不溶性電極の製造方法に関する。

従来、亜鉛-酸素、塩素電池の陽極電極としては、 $Pb-MoO_3$ 、 $PbO_2$ 、焼付チタン合金電極等が提案され、又カーボンブラック+プラスチック電極、カーボン電極、グラフアイト電極等も提案されている。然し、前二者は性能的に安定である反面広く実用に供するにはコストが高すぎ、又後者は安価であるが性能的に安定高性能ではなく、機械強度、導電性、不透水性等で必ずしも十分な特性を示し得ないものであつた。

更に、不溶性電極として知られる $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、プラスチック含浸グラファイト(カーボン)電極、グラスシーカーボン電極等があるが、これ等も不溶安定範囲に制約があり、或いは不浸透性に限界があり、或いは加工性に難点のあるもの、高価なものがあり、安定、不溶性、大なる機械強度、高導電性、不浸透性、良好な加工性、安価等要求される諸条件を満足させるものはなく、従つて上記各電極に代る上記諸条件を満足させる如き新しい電極の開発が望まれていた。

本発明は、前記従来の電極の欠点を除去し、安定且つ安価で、加工性に優れ、不溶性、不浸透性、機械強度大、高導電性を満足する不溶性電極の製造方法を提供するものである。

本発明の方法は、カーボン粉末(グラファイトカーボン粉末、カーボン粉末又はカーボンブラック粉末)と主成分がアルミナ或いはシリカからなる液状セラミックスとを混練してカーボンセラミックスペーストをつくり、これを乾燥、焼成、徐冷して不溶性電極とするもので、

径及びこれに配合するカーボンの粉径は、両者を混練してつくられるペースト及びそれを金属表面上に塗布乾燥して得られる導電性被覆層の性質に大きな影響を及ぼす。特にセラミックス微粉の粉径は被覆層と金属との密着性、不浸透性、乾燥時に生じ易い被覆層内の微細なクラックの有無に関係し、実施結果によればその粉径は $0.1\mu$ 以下、更に望ましくは $0.01\mu$ 以下がよい。

(2)カーボン粉末：本発明の方法に用いるカーボン粉末は、カーボンブラック微粉末、カーボン粉末、グラファイト粉末或はその混合粉である。粉径はカーボンブラックで $0.01\mu$ 以下、カーボン粉末、グラファイト粉末で通常 $0.5\sim 0.1\mu$ 程度である。これらの粉末はセラミックスとよく混練されてペースト塗料を生成するが、その際、ペーストの乾燥後の塗膜の不浸透性、非クラック性を確保するためなるべく微粉であることが望ましく、粉径は $0.01\mu$ 以下が望ましい。又、カーボン粉末は高導電性のものを用いることが望ましく、~~高導電性のものを用いることが望ましく、高導電性カー~~

(1)上記カーボンセラミックスペーストの夫々を単独に金属板上に塗布し、乾燥、焼成、徐冷する方法、(2)グラファイトカーボン粉末と液状セラミックスとを混練してなるカーボンセラミックスペーストを金属基板上に塗布し、乾燥、焼成、徐冷後、その上にカーボンブラック粉末と液状セラミックスとを混練してなるカーボンセラミックスペーストを塗布し、乾燥、焼成、徐冷する方法、及び(3)前記カーボンセラミックスペーストを常温大気中で半硬化するまで放置乾燥後、プラスチック成型枠中で加温加圧して成型し、更にこれを焼成、徐冷する方法、等が含まれる。

この方法において原料として用いられるものは次の如き特性を有するものである。

(1)セラミックス：本発明の方法において用いるセラミックスは、セラミックスの微粉が溶液中にコロイド状に懸濁した液状セラミックスである。セラミックス微粉は主成分がアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )であり、その粉径は $0.1\mu\sim 0.01\mu$ 程度である。後述の通りこのセラミックス微粉の粉

特開昭57-32576(2)

径及びこれに配合するカーボンの粉径は、両者を混練してつくられるペースト及びそれを金属表面上に塗布乾燥して得られる導電性被覆層の性質に大きな影響を及ぼす。特にセラミックス微粉の粉径は被覆層と金属との密着性、不浸透性、乾燥時に生じ易い被覆層内の微細なクラックの有無に関係し、実施結果によればその粉径は $0.1\mu$ 以下、更に望ましくは $0.01\mu$ 以下がよい。

(3)混合割合：上記カーボン粉末とセラミックスとの混合割合は、後述の実施例に示す通りであるが、一般的にカーボン粉末の割合をふやせば被覆層の導電性を向上させ得るが、反面金属層との密着不良、不浸透性不良、クラックの発生を誘発するために混合割合に限界がある。又、上記不良及び導電性は層の厚みにも大きく依存し、被覆層の実験的な厚みは後述の実施例に見られるように $500\mu\sim 100\mu$ 程度が望ましい。

(4)添加剤：上記密着性、不浸透性等の不良を防止するため、上記方法によつて生成したセラミックスカーボンペーストに対して更に添加剤を添加混練すると効果的で、添加剤としてはケイ酸ナトリウム(水ガラス)、ケイ酸カルシウム等が好ましい。添加量はペーストに対してその重量パーセントで $2.5\sim 3\%$ の範囲である。

以下実施例に基づいて本発明の方法の説明を行う。

実施例 I. カーボンブラックセラミックス層の

## 形成(1)

本実施例の工程は第1図のフローシートに示される。

液状セラミックスの主剤7.0gに対し硬化剤3.0gを混練し、カーボンブラック粉末0.6<sup>3)</sup>gを添加、よく混練し、セラミックス-カーボンペーストをつくつた。このペースト中にケイ酸ナトリウムを2.5g添加し再びよく混練した。

生成したペーストを純アルミ(99.9%)の基板表面上に常温にて塗布し、常温乾燥後、100℃で10分間乾燥した。乾燥後の塗布層の状態を観察するために、試料表面を顕微鏡観察(400倍)を行つたところ、クラックは全く生じておらず、又塗布層の厚さは25μであつた。

更に、試料を電気炉中で100℃/Hrの昇温速度で350℃まで加熱焼成し、350℃で30分間保持後、炉中より取出し空冷した。

焼成後の表面状態を観察するために、試験片の表面の顕微鏡観察を行い、又50%濃度の濃塩酸中に浸漬してクラックの有無を確かめたところ、試

験片はクラックのない良好な塗布層に被われていた。

次にこの電極を用いて電池試験を行つた結果、電流密度40mA/cm<sup>2</sup>×5Hrの充放電で30サイクル以上経過しても特性の劣化はなかつた。

## 実施例2.カーボンブラック-セラミックス層の形成(2)

前記と同じ液状セラミックス(主剤+硬化剤)を用い、カーボンブラック粉末0.1g、0.2g、0.3gの夫々に対し、セラミックス3.3g(主剤)+1.0g(硬化剤)を混練し、ペーストを作つた。

上記ペーストを用い、予め梨地研摩後25% HCl液中にて70℃で30分間化成処理をほどこしたチタン基板の表面に厚さ0.1μ~0.5μの範囲で塗布を行つた。

これらの試験片を常温空气中に放置し、乾燥を行つたところ、表-1に示す通りのクラック発生があつた。クラックの発生状態から、塗布層の厚さは0.1μ~0.2μ程度を限度とすることが好ましいと考えられる。

表-1 ○…クラックの発生なし

△…一部クラック発生

×…全てクラック発生

塗布厚さ Xg	0.1μ	0.3μ	0.5μ	比抵抗 Ωcm
0.1	○	○	○	300~500
0.2	○	○	△	5~10
0.3	△	×	×	0.1~0.2

又、カーボン量の増加にともなつて、比抵抗の減少を示している。

上記塗布された試験片を、炉中で300℃~350℃で30分間焼成した後、徐冷した。加熱時の急速加熱及び冷却時の急冷はクラック発生の原因となり、100℃/Hr程度の加熱冷却が適当であつた。

上記のクラック発生は、カーボン-セラミックスペーストの塗布時の下地に大きく左右され、金属下地上に直接塗布するよりも、後述の実施例4、5の如くにして一度カーボン-セラミックスペース

トを塗布した面上に塗布することがクラック防止上有効である。

## 実施例3.グラフアイトカーボン-セラミックス層の形成

本実施例の工程は実施1と同じく第1図のフローシートに示される。

液状セラミックス(主剤及び硬化剤)とグラフアイトカーボン粉末との配合は、グラフアイトカーボン粉末0.8g、1.0g、1.5gの3種に対しセラミックス主剤3.3g、硬化剤1.0gの割合で行い、混練してカーボン-セラミックスペーストを作つた。

常温で上記ペーストが硬化しないうちに、予め梨地研摩後25% HCl液中にて70℃で30分間化成処理したチタン基板の表面に塗布し、厚さ0.1μ~0.5μの層を形成した。これらの試験片を常温放置乾燥を行つたが、その際20分経過後表面にクラックを生じたものがあり、その傾向は塗布厚さ及びカーボン量に関係し、表-2に示す如くであつた。従つてクラック発生防止のためには、

前記グラファイトカーボン配合量は1.0g以下、塗布厚さは0.3mm以下でなければならない。

表-2

(グラファイト量Xg/3.3g主剤+1.0g硬化剤)

塗布厚さ Xg	0.1mm	0.3mm	0.5mm
0.8	○	○	△
1.0	○	○	△
1.5	△	×	×

○…クラックの発生なし

△…一部クラック発生

×…全てクラック発生

上表により、グラファイトカーボンセラミックス層は前述のカーボンブラック層に比較して、カーボンの割合が増加してもクラックが発生しにくいことがわかる。

次に、上記試験片を炉中で350℃で30分間焼成した。この際前記乾燥時にクラックを発生しないものは、そのまゝクラックの発生を見ずに焼成を終えた。焼成後の冷却は、急冷はクラック発

生にクラックの発生のないことを確認して、加熱炉中で300℃～350℃で30分間加熱焼成し、徐冷した(昇温、降温速度は100℃/Hr)。

以上の処理によつて得られたクラックのない試験片を亜鉛-臭素電池の陽極として用い電解を行った結果(電流密度120mA/cm<sup>2</sup>)臭素の発生を見、電解終了後試験片を検査したところ、外観上及び密着上異状を認めなかつた。

#### 実施例5.複層塗布による電極の製作(2)

実施例4に示したと同様に、チタン基板上にグラファイトカーボンセラミックス層を塗布、焼付、冷却し、その上に前項と同様な配合のカーボンブラックセラミックスペーストを塗布した。この塗布の際、クラック防止を目的としてペーストに0.5ccの水を添加し低粘度に希釈後、0.1mm～0.3mmの厚さの範囲で塗布を行い、常温大気中で放置乾燥を行つた結果、クラックのない良好な塗布面を得た。

上記の試験片を、加熱炉中で300℃～350℃で30分間の加熱焼成を行い徐冷した結果、良好

な原因となるので、徐冷しなければならない。

焼成を終えた試験片の抵抗を測定したところ、比抵抗 $\rho \cong 0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であつた。

上記クラックの発生状況及び抵抗値から、グラファイトカーボンセラミックスペーストの塗布厚さは、0.2～0.3mm程度が好ましい値である。

#### 実施例4.複層塗布による電極の製作(1)

本実施例の工程は第2図のフローシートに示される。

前記実施例1～3の結果に基き、前処理したチタン基板上に、グラファイトカーボン粉末1.0gと、液状セラミックス(主剤3.3g、硬化剤1.0g)とを混練したペーストを0.3mm厚さに塗布し、常温大気中に放置乾燥後、加熱炉で300℃～350℃(100℃/Hrで昇温)で30分間加熱焼成し、100℃/Hrで徐冷した。

次に、この試験片上に、カーボンブラック粉末0.3gと液状セラミックス(主剤3.3g、硬化剤1.0g)とを混練したペーストを0.1mm～0.2mmの厚さに塗布し、常温大気中に放置乾燥後、表面

なカーボンブラックセラミックス塗布面を有する電極が得られた。

ペーストの水添加希釈は、二度塗り、三度塗りを行うことを可能とし、必要な厚さの、クラックのない塗布層を得るために有効であつた。

#### 実施例6.カーボンセラミックス単体による電極の製作

本実施例の工程は、第3図のフローシートに示される。

前述の実施例に示した電極の製作は、チタン基板上にペーストを塗布することによりカーボンセラミックス層を作るものであるが、基板を用いずにカーボンセラミックス層を作りこれを電極とすることも可能である。

それは、前述の如き液状セラミックス又は液性セラミックスペーストと、グラファイトカーボン粉末或いはカーボンブラック粉末とを混練してペーストを作り、これを半乾燥後、加温圧縮成型するもので、以下にその工程について述べる。

グラファイトカーボン粉末1.5gに対して接合

液状セラミックス—主剤 3.3 g、硬化剤 1.0 g—を混練したカーボン—セラミックスペースト、グラフアイトカーボン粉末 1.5 g に対して液性セラミックスペースト 3.0 g を混練したカーボン—セラミックスペースト、カーボンブラック粉末 0.3 g に対して液状セラミックス—主剤 3.3 g、硬化剤 1.0 g—を混練したカーボン—セラミックスペースト、及びカーボンブラック粉末 0.3 g に対して液性セラミックスペースト 3.0 g を混練したカーボン—セラミックスペーストを、夫々常温大気中で半硬化するまで（10～15分間）放置乾燥させ、次にプラスチック成型枠中に試料を移し、60℃～90℃に加温しながら、50%～300%の圧力で、アムスラー圧縮試験機で、加圧、成型を行つた。

圧縮成型後、各試験片を加熱炉中で300℃～350℃で30分間焼成を行い、徐冷した（加熱及び冷却速度は100℃/Hr）。

上記の如くにして作られた各試験片の比抵抗は、グラフアイト—セラミックス系では0.01～0.02Ω・cm

セラミックスが金属に対して強力な接着力を有するため、金属表面上に塗布することにより、カーボン—セラミックス単体としての機械的もろさ、高抵抗等を塗膜厚さを調整することにより補うことも可能となり、優れた電極を得ることが出来る。

(3) 前述の如く、本発明の方法における電極製作の主工程は、塗布、乾燥、焼成であり、相当寸法の大きい金属基板上に容易に塗布することが出来るので、従来のメッキ電極、酸化物電極、カーボン電極、カーボンプラスチック電極等に見られるような寸法（面積及び厚さ）上の制約をうけることなく、又製品に見られる板のそり、むら、われ等を極めて少なくすることが可能である。

(4) 前述の原料（金属基板、カーボン粉末、セラミック液等）及び製造工程（混練、塗布、乾燥、焼成）から明かなように、特に高価な原料を用いることなく、又複雑高度の技術を要するものでないので、本発明の方法によれば、極めて安価に、且つ安定した品質の電極を供給することが出来る。

(5) 前述したメッキ電極、酸化物電極、カーボン電

極で、カーボンブラック—セラミックス系では0.1～0.5Ω・cm程度で、良好な不溶性電極が得られた。

以上述べた本発明の不溶性電極の製造方法によれば、以下の如き効果が得られる。

(1) 従来から知られているカーボン（含グラフアイト）の良好な不活性触媒性を利用し、金属表面上にセラミックスを介して塗布、焼付することにより、金属層の有する高い電気伝導性、機械強度、加工性等をベースとして、カーボンの良好な触媒性を付与した、不溶性の耐薬品性の高い、且つ安価な電極が得られる。

(2) 従来の、カーボンとプラスチックを混練、加熱加工されたカーボンプラスチック電極は、プラスチック部分の耐薬品性、不浸透性、機械強度、電導性等に限界があるが、本発明によればプラスチックに相当するバインダーがセラミックスであるために、耐薬品性、不浸透性等において有機物であるプラスチックよりもはるかに優れた特性を有する電極をつくることが出来、更に、使用される

電極等の有する諸問題を解決して、本発明の方法による電極は、不溶性、不浸透性、電導性、加工性、強度、コスト等の点で優れた性質を有する。

(6) 金属表面上に塗布して用いる以外に、カーボン—セラミックス単体を加熱圧縮成型して、必要な大きさ及び形状の電極を製造し、電池用電極、水処理用電極その他不溶性電極として用いることが出来る。

#### 4. 図面の簡単な説明

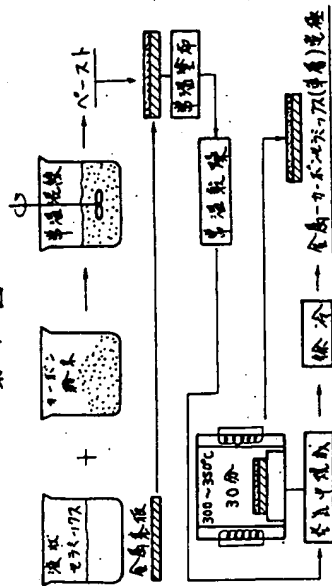
第1図は本発明の方法による金属—カーボン—セラミックス（単層）電極製造の工程図、第2図は同じく金属—カーボン—セラミックス（複層）電極製造の工程図、第3図は同じくカーボン—セラミックスフィルム電極製造の工程図である。

代理人 弁理士 佐藤 正年

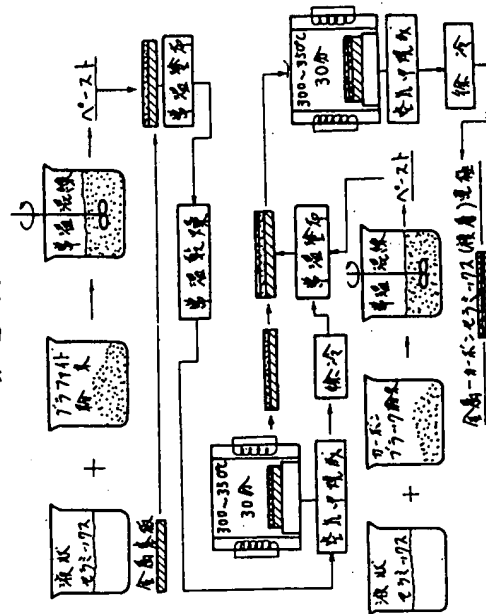
代理人 弁理士 木村 三朗

代理人 弁理士 佐々木 宗治

第 1 図



第 2 図



BEST AVAILABLE COPY

第 3 図

